

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

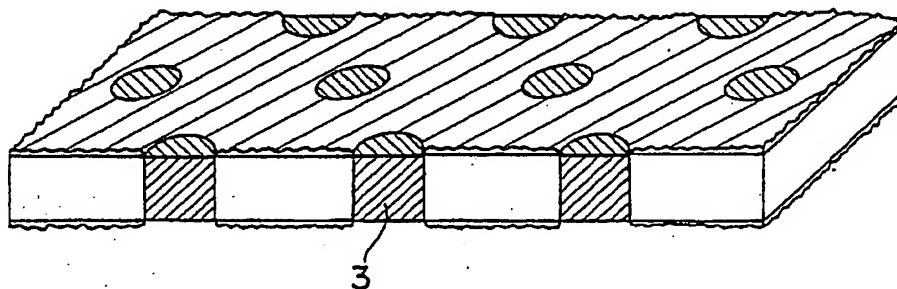
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 H01M 8/02, 8/10	A1	(11) 国際公開番号 WO00/54351
		(43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01370	(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)	
(22) 国際出願日 2000年3月7日(07.03.00)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平11/60817 1999年3月8日(08.03.99) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 先端科学技術インキュベーションセンター (CENTER FOR ADVANCED SCIENCE AND TECHNOLOGY INCUBATION, LTD.)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸の内ビルディング Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山口猛央(YAMAGUCHI, Takeo)[JP/JP] 〒216-0005 神奈川県川崎市宮前区土橋3-15-2 Kanagawa, (JP) 中尾真一(NAKAO, Shinichi)[JP/JP] 〒175-0093 東京都板橋区赤塚新町3-32-5-303 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 井波 実(INAMI, Minoru) 〒160-0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo, (JP)		

(54)Title: ELECTROLYTIC MEMBRANE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54)発明の名称 燃料電池用電解質膜及びその製造方法、並びに燃料電池及びその製造方法



(57) Abstract

A conventional direct methanol solid polymer fuel cell comprises a solid polymer electrolyte as an electrolyte. This type of cell involves some problems; methanol permeates the membrane; the electromotive force lowers because of direct oxidation; and the membrane melts at about 130 °C when the temperature is increased to enhance the catalyst activity. According to the invention, an electrolytic membrane made of a porous base (1) that does not swell substantially with methanol and water and has pores (2) filled with a polymer (3) having a proton-conductivity is produced and used to suppress the permeation of methanol as much as possible, providing an electrolytic membrane for fuel cells endurable in a high-temperature environment, a fuel cell comprising such a membrane, a method of manufacturing such a fuel cell, and a method of manufacturing an electrolytic membrane comprising irradiating a porous base having swell-resistance against organic solvent and water with energy and contacting the base with a monomer to cause polymerization.

BEST AVAILABLE COPY

Am3

(57)要約

本発明は、燃料電池用電解質膜及びその製造方法、並びに燃料電池及びその製造方法に関する。

従来、直接型メタノール固体高分子燃料電池は電解質として固体高分子電解質を用いるが、メタノールが膜を透過してしまい、直接酸化されて起電力が低下する、触媒活性を上げるために温度を上げると摂氏130度付近で膜が融解してしまうという問題点があった。

そこで、本発明は、メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材(1)の細孔(2)にプロトン伝導性を有するポリマー(3)を充填した電解質膜を作製し、メタノールの透過をできるだけ抑制し、かつ高温環境下での使用にも耐える、燃料電池用電解質膜及びその電解質膜を有してなる燃料電池並びにその燃料電池の製造方法を提供するとともに、有機溶媒および水に耐膨潤性を有する多孔性基板にエネルギー照射する工程と当該基板にモノマーを接触させ、重合反応を生じさせる工程を含んでなる電解質膜の製造方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BV	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

社の Dow 膜等を使用した場合には、メタノールが膜を透過してしまい、直接酸化されるため、起電力が低下する、触媒活性を上げるために温度を上げると摂氏 130 度付近で膜が融解（クリーピング）してしまう、という二つの大きな問題が発生する。これらの問題を同時に解決する電解質膜は現在存在しないが、この問題を解決すれば電気自動車への応用が一気に進む可能性がある。

発明の開示

よって、本発明の目的は、メタノールの透過（クロスオーバー）をできるだけ抑制し、かつ高温（摂氏約 130 度以上）環境下での使用にも耐える新規な電解質膜を実現することにある。

さらに、本発明の目的は、上記電解質膜の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記電解質膜を用いた新規なメタノール直接型固体高分子燃料電池を実現することにある。

上記問題点を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、本発明の発明者らは、有機溶媒および水に対して実質的に膨潤しない耐熱性多孔性基材の細孔に、プロトン伝導性を有するポリマーを充填することにより、上記問題を同時に解決する新規な燃料電池用電解質膜を作成できることを見いだした。

これは、一般にポリマーは高温で軟化するが、熱分解する温度まではその性能を維持するという性質に着目し、耐熱性基材の細孔中にポリマーを化学結合させて埋め込めば、高温下でも基材の骨格が膜の構造を維持するという知見に基づくものである。

さらに、多孔性基材の細孔にポリマーを充填する方法として、多孔性基材の細孔表面をプラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等のエネルギーにより活性化した後、その表面上にイオン交換基を持つモノマーを接触させ、または塗布し、基材表面上および細孔内部においてグラフト重合反応を生じさせ、細孔内部を実質的に重合ポリマーで充填する新規な方法を考案した。

本発明の電解質膜は、有機溶媒及び水に対して実質的に膨潤しない耐熱性

多孔性基材の細孔に、プロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質膜である。

本発明の電解質膜においては、プロトン伝導性は細孔中に埋め込んだ電解質により確保するとともに、高温化における形状維持、膨潤抑制および耐熱性は多孔性基材のマトリックスにより達成する。

図面の簡単な説明

図1は、多孔性基材にモノマーをプラズマグラフト重合させる工程を示す部分断面図である。

図2は、多孔性基材にモノマーをプラズマグラフト重合させる工程を示す部分断面図である。

図3は、実施例の電解質膜（細孔フィリング膜）のメタノール阻止性能を浸透気化法および蒸気通過法の二つの測定方法を用いて測定した結果を示すグラフである。

図4は、本発明の電解質膜を用いるメタノール燃料電池の一態様を示す概略図である。

図5は、本発明の電解質膜を用いるカソード電極の一態様を示す概略図である。

発明の実施の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電解質膜は、耐熱性を有し、メタノール等の有機溶媒および水に対して実質的に膨潤しない多孔性材料を基材として用いる。そのような性質を持つ材料としては、無機材料ではガラス、又はアルミナもしくはシリカなどのセラミックス等がある。また、その他の材料ではテフロン（商標）、ポリイミド等がある。これらの材料は、単独で用いても、2種以上を複合材料として用いてもよい。また、複合材料として用いる場合、その形態は二層以上が積層してなるものであってもよい。

本発明に使用可能な基材の空孔率は、好適には10%から95%である。また、平均孔径は、 $0.001\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。さらに、基材の厚さは100マイクロメートル以下、好ましくは数マイクロメートルのオーダーである。

本発明の電解質膜では、多孔性材料からなる基材の少なくとも細孔内表面にイオン交換基を持つモノマーからなるグラフト重合体が形成され、このグラフト重合体が実質的に細孔内を満たした構造を有している。したがって、グラフト重合体の一端が細孔内表面に結合しているため、細孔内に充填した該重合体が容易に流出または溶出することがない。

なお、本明細書において、「イオン交換基」とは、例えば $-\text{SO}_3\text{H}$ 基由来の $-\text{SO}_3^-$ など、プロトンを保持し且つ遊離しやすい基のことをいう。これらがグラフト重合体にペンダント状に存在し、かつ該重合体が細孔内を満たすことにより、プロトン伝導性が生じる。

これらのモノマーのグラフト重合は、例えば、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等で基材を励起させて、反応開始点を生成させて、該反応開始点にモノマーを接触させることにより行うことができる。また、シランカップラー等の化学的方法や、細孔中で重合反応を行わせて、その後に得られた重合体を基材と結合させる一般的な重合法を使用することも可能である。

本発明において、以下に説明するプラズマグラフト重合法を用いることが、特に好ましい。なお、プラズマグラフト重合は、以下に説明する液相法、及び周知の気相重合法を用いて行うことができる。

本発明に使用可能なモノマーとしては、好適にはアクリルスルホン酸ナトリウム (SAS)、メタリルスルホン酸ナトリウム (SMS)、pスチレンスルホン酸ナトリウム (SSS)、アクリル酸 (AA) である。しかしながら、本発明に使用可能なモノマーは、上記に限定されるものではなく、アリルアミン、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、メタリルスルホン酸、メタリルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンホスホン酸、アクリルアミドのスルホン酸またはホスホン酸

誘導体、エチレンイミン、メタクリル酸など、構造中にビニル基およびスルホン酸、ホスホン酸などの強酸基、カルボキシル基などの弱酸基、1級、2級、3級、4級アミンのような強塩基、弱塩基を有するモノマーおよびそのエステルなどの誘導体であってもよい。

また、これらのモノマーを1種のみ用いてホモポリマーを形成してもよく、2種以上用いてコポリマーを形成してもよい。

電解質膜のプロトン伝導性は、使用するモノマーの種類に依存して変化する。よって、高いプロトン伝導性を持つ材料を用いることが望ましい。

また、電解質のプロトン伝導性は、細孔内を満たすグラフト重合体の重合度にも依存する。細孔内でのグラフト重合体の重合度は、細孔内での該重合体の密度によって表すことができる。本発明において、細孔内でのグラフト重合体は、通常の条件下で得られる重合体の最も高い密度と同じ密度を有することができる。本発明のグラフト重合体の密度は、用いるモノマーにより依存するが、通常の条件下で得られる重合体の最も高い密度を1として標準化した場合、本発明のグラフト重合体は、プロトン伝導性及びメタノール透過性を有するためには、例えばその密度が、標準化値で1.2以下、0.2以上であるのがよい。

本発明の電解質膜の製造に使用可能なプラズマグラフト重合法は、基材にプラズマを照射して、基材表面および細孔内表面に反応開始点を生成させた後に、好適にはモノマーを周知の液相重合の方法により接触させ、モノマーを基材表面および細孔内部においてグラフト重合させる。

つぎに、本発明に使用可能なプラズマグラフト重合法について図面を参照しながら詳しく説明する。プラズマグラフト重合法の詳しい内容については、本発明の発明者らによる先行出願、特開平3-98632、特開平4-334531、特開平5-31343、特開平5-237352、特開平6-246141にも詳しく説明されている。

図1は、本発明の電解質膜に使用可能な多孔性基材1を示した部分断面斜視図である。多孔性基材1には、基材を貫通する細孔2が数多く開いている。

多孔性基材 1 に対し、圧力範囲が 1 mPa から 120 kPa となるアルゴン、窒素、空気等のガスの存在下で、通常周波数 10 ～ 50 MHz、出力 1 ～ 1000 W で、1 ～ 1000 秒程度のプラズマ処理を行う。このときプラズマに曝された基材 1 の表面（細孔内表面も含む）には、反応開始点（図示せず）が発生する。

次に、イオン交換基を有するモノマーを水に溶解させ、モノマーの均一溶液を調製する。モノマーの水溶液の濃度は、0.1 から 80 重量パーセントにすることが望ましい。

プラズマ処理後の基材 1 を上記モノマーの水溶液に接触させる。より具体的には、上記の水溶液に、反応開始点が発生している多孔性基材 1 を浸漬する。なお、この工程は摂氏 20 度から 100 度の温度で、窒素ガス等の不活性ガスでバブリングしながら行うのがよい。浸漬する時間は 1 分から一日程度である。

さらに次に、所定の時間経過した多孔性基材 1 を水溶液から引き上げ、トルエンまたはキシレン等の有機溶剤で洗浄し、乾燥させる。これは重合の過程で副次的に生成されたホモポリマーなどを、有機溶剤で完全に洗い流し、基材細孔表面および内部のみにグラフト重合体を残すようにするためである。

図 2 は、基材 1 にモノマーがグラフト重合した状態を概念的に示した斜視図である。グラフト重合した重合体（ポリマー）3 が基材の表面だけではなく、細孔 2 を実質的に充填するように形成されていることがわかる。

以上に記載したプラズマグラフト重合法により、多孔質基材 1 の細孔 2 をグラフト重合体で実質的に充填した電解質膜を作成できる。本発明によるグラフト重合体は、基材の表面に化学的に結合しているため、その膜構造は基材 1 によって支持され、細孔 2 内の重合体が簡単に離脱することはない、また、重合体が熱分解しないかぎり、高温下でも安定である。

本発明の電解質膜は、燃料電池、特に直接型メタノール固体高分子燃料電池又は改質型メタノール固体高分子燃料電池を含むメタノール燃料電池に用いるのが好ましい。本発明の電解質膜は、直接型メタノール固体高分子燃料

電池に用いるのが特に好ましい。

ここで、メタノール燃料電池の構成を、図４を参照しつつ、簡単に説明する。

図４は、本発明の電解質膜を用いるメタノール燃料電池の一態様を示す概略図である。

メタノール燃料電池１１は、カソード極１３、アノード極１５、及び該両極に挟まれた電解質１７を有してなる。メタノール燃料電池は、図示しない改質器をアノード電極側に有し、改質型メタノール燃料電池としてもよい。

カソード極は、従来より公知の構成とすることができ、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支持する支持体層を有してなることができる。

また、アノード電極も、従来より公知の構成とすることができ、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支持する支持体層を有してなることができる。

さらに、本発明の電解質を有してなるメタノール燃料電池は、第１の極と電解質とを一体成形して成形体を得た後、第１の極とは異なる第２の極の触媒層と該電解質側とが密着するように、該成形体と第２の極とを密着させて得ることもできる。

第１の極がカソード極である場合を、図５を用いて説明する。

図５は、本発明の電解質膜を用いるカソード極の一態様を示す概略図である。

図５中、カソード極１３は、支持体層１９上に触媒層２１を有してなる。

該支持体層１９は、ガス透過性、特に酸素ガス透過性、耐熱性及び電子導電性を有するものからなるのが好ましい。例えば多孔性カーボンであって電子導電性を有するものであるのがよい。

また、触媒層２１は、カソード極に所望な、従来より公知の触媒を担持する層である。

この触媒層２１上に、図１に示すような、細孔２を有する多孔性薄膜２３を形成する。多孔性薄膜の形成には、例えば種々のシリコンのアルコキシド、

種々のアルミのアルコキシド、種々のチタンのアルコキシド、又は種々のジルコニウムのアルコキシドなど、種々のガラスまたはセラミックスとなるゾルを調製し、該ゾルを触媒層に塗布する。塗布法は、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティングなど、従来より公知の方法を用いることができる。このようにして塗布されたゾルを乾燥、所望により加温して、多孔性薄膜を得る。なお、得られる多孔性薄膜は、シリカ、アルミナ（例えばγ-アルミナ）、チタニアもしくはジルコニア、又はこれらの混合体もしくは複合体の薄膜であるのがよい。

得られた多孔性薄膜の細孔内に、上述の重合体、例えばグラフト重合法、好ましくはプラズマグラフト重合法により、細孔内表面に該重合体の一端が付着するように、重合体を充填する。これにより、カソード極と電解質とが一体成形することができる。

このような一体成形体を用いることにより、薄膜化した電解質膜のハンドリングが容易になる。

この成形体とアノード極とを、アノード極の触媒層側と成形体の電解質側とが密着するように、密着成形してメタノール燃料電池を形成することができる。

なお、上述において、カソード極と電解質とを一体成形する方法を述べたが、アノード極と電解質とを一体成形することも、当業者であれば、上述から容易に想到することができよう。

実施例

本発明を実施例に基づきさらに詳しく説明する。

実施例 1

基材として多孔性 P T F E 膜（商標テフロン、日東電工製、平膜、厚さ 70 μ m、孔径 50 nm）を用いた。当該基材を洗浄し、以下の条件でプラズマ照射を行った。

高周波出力：30W；

プラズマ照射時間：60秒間；

雰囲気：アルゴンガス；

圧力：10Pa。

プラズマ照射後の基材を、凍結脱気したモノマー溶液に浸漬し、グラフト重合を行った。グラフト重合条件を以下に示す。

モノマー：アクリル酸（AA）；

モノマー濃度：10（重量パーセント）；

溶媒：水；

温度：約60度（摂氏）；

時間：10～24時間。

多孔性基材を溶液から引き上げ、水中で洗浄した後、乾燥させた。乾燥後に膜の質量を測定し、重合前の質量と比較してグラフト重合量を計算した。グラフト重合量は 1.7 mg/cm^2 であった。ちなみに、重合後の膜厚は約 $90\text{ }\mu\text{m}$ である。

こうして得られた膜をFT-IR (Mapping 法) 測定したところ、カルボン酸基の 1740 cm^{-1} のピークが膜の内部でも存在することが確認され、膜の内部にもポリマーが充填されていることが判明した。

図3は、本実施例（重合量 1.7 mg/cm^2 のAA膜）の電解質膜（細孔フィリング膜）のメタノール阻止性能を浸透気化法（摂氏25度）および蒸気通過法（摂氏80度から180度）の二つの測定方法を用いて測定した結果を示すグラフである。比較のため Nafion（商標）膜についても同様の方法で測定を行った。供給液または蒸気濃度は摂氏25度における水／メタノール＝10／90重量パーセントまたはその平衡蒸気で行った。グラフの横軸は温度（摂氏）を、縦軸は透過流束を示している。

図示されているように、摂氏25度における浸透気化法において、細孔フィリング膜のメタノールフラックスは $0.042\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ と非常に低い値を示しており、同じ温度における Nafion 膜に比べ優れたメタノール透過阻止性能を有していることがわかる。

また、蒸気通過実験では、細孔フィリング膜は摂氏130度以上の温度域においてもメタノールの透過流速が増加することはなく、約180度まで高いメタノール阻止性能を維持していることがわかる。一方、在来の電解質膜 Nafion (商標) では、摂氏約130度からクリープし始め、実験終了後は形状をとどめなかった。

以上の説明より、DMFC用電解質膜に要求されるメタノールの低透過性、摂氏130度以上の耐熱性、良好なプロトン伝導性を併せ持つ電解質膜が提供されたことが理解されよう。

請 求 の 範 囲

1. メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔に、プロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質膜。
2. 前記多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成されることを特徴とする請求項1記載の電解質膜。
3. 前記プロトン伝導性を有するポリマーがグラフトポリマーであることを特徴とする請求項1または2記載の電解質膜。
4. 前記無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料であることを特徴とする請求項2または3記載の電解質膜。
5. 前記耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドであることを特徴とする請求項2または3記載の電解質膜。
6. 電解質膜を製造する方法であって、有機溶媒および水に耐膨潤性を有する多孔性基板にエネルギーを照射する工程と、当該基板にモノマーを接触させ、重合反応を生じさせる工程を含んでなる方法。
7. 前記電解質膜を、カソード電極上またはカソード電極の触媒層上に形成したことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項記載の燃料電池。
8. カソード極、アノード極、該両極に挟まれた電解質を有してなる燃料電池であって、該電解質は、メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材及びプロトン伝導性を有するポリマーを有してなり、該ポリマーが該基材の細孔に充填してなる燃料電池。
9. 前記燃料電池が、直接型メタノール固体高分子燃料電池である請求項8記載の燃料電池。
10. ゾルを第1の極に塗布する工程、塗布したゾルを多孔性薄膜層にする工程、得られた多孔性薄膜層の細孔にポリマーを充填して第1の電極上に電解質膜を形成する工程、該電解質膜上に第2の極を密着させる工程を有する燃料電池の製造方法。

11. 前記電解質膜を形成する工程において、前記ポリマーの一端が前記細孔の表面に結合するように、前記ポリマーをグラフト重合して、該ポリマーを細孔に充填する工程を含む請求項 10 記載の方法。

12. 前記第 1 の極が第 1 の支持体層及び第 1 の触媒層を有してなり、ゾル塗布工程において、前記ゾルを前記触媒層に塗布する請求項 10 又は請求項 11 記載の方法。

13. 前記第 2 の極が第 2 の支持体層及び第 2 の触媒層を有してなり、第 2 の極を密着させる工程において、前記電解質膜と前記第 2 の触媒層とを密着させる請求項 10～請求項 12 のいずれか 1 項記載の方法。

図 1

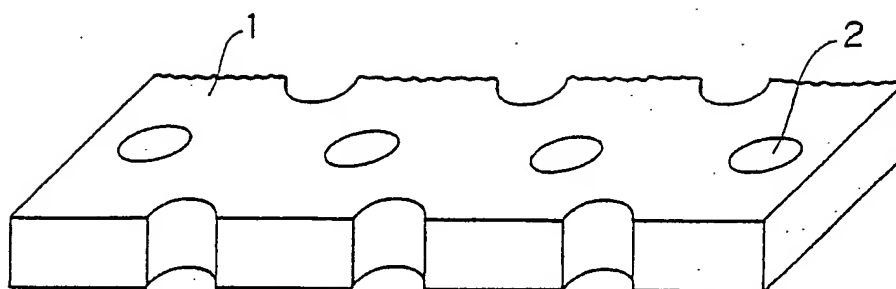


図 2

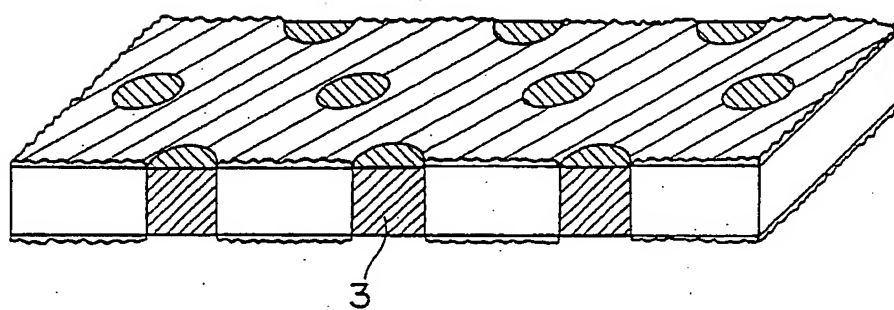


図 3

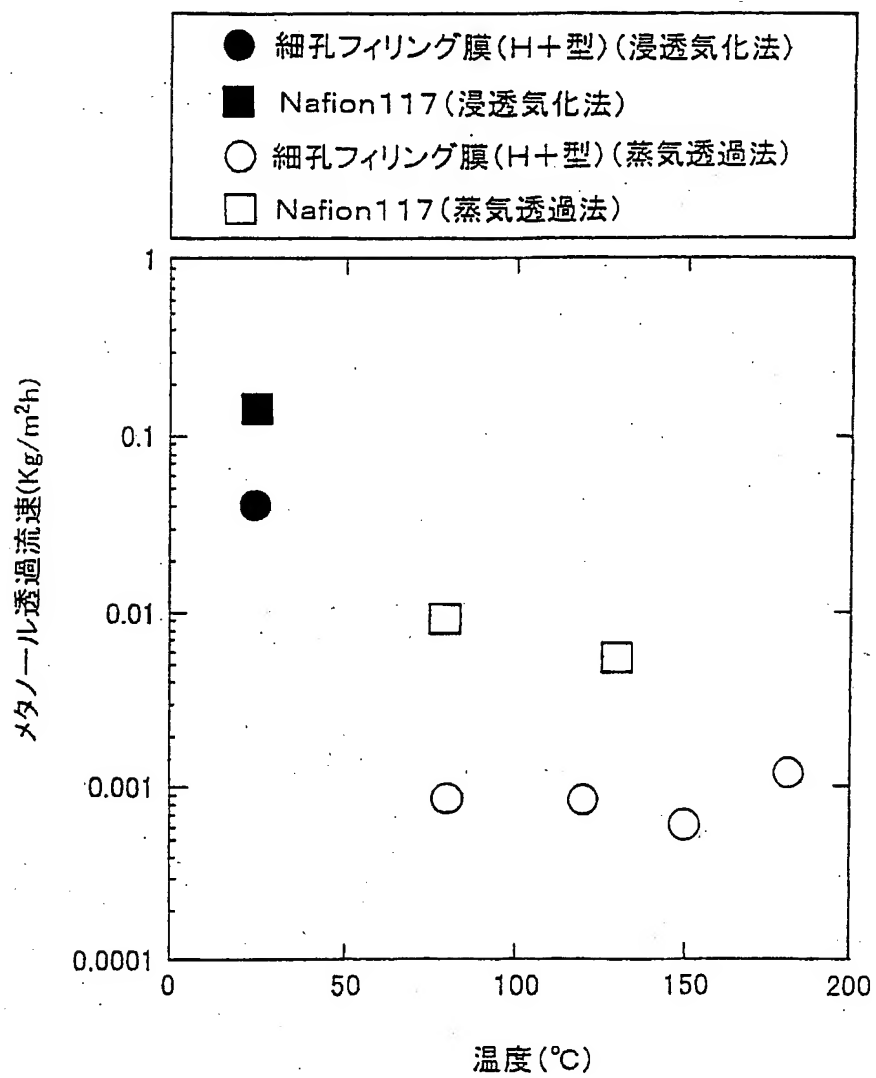


図 4

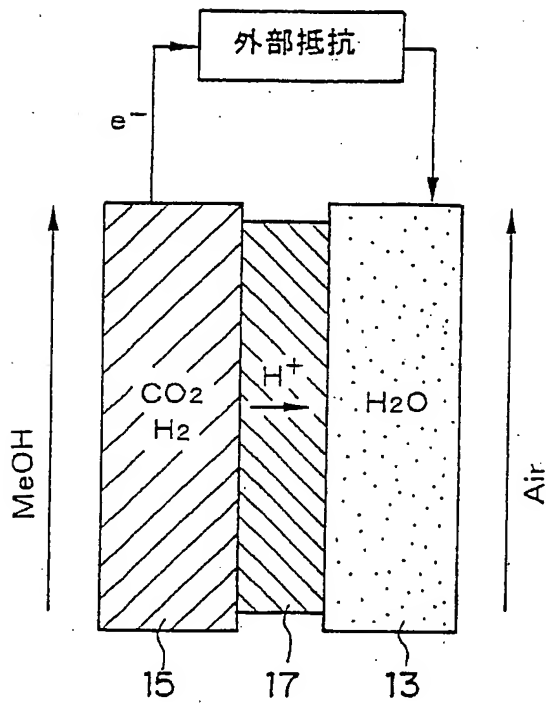
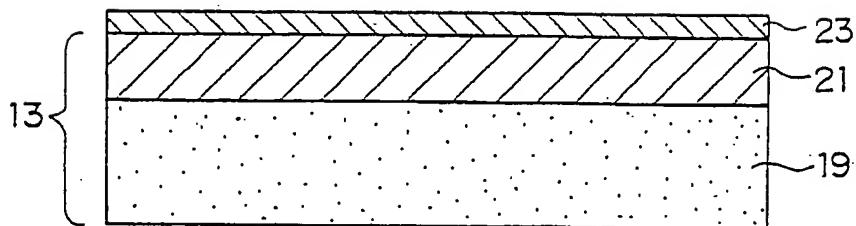


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M8/00-8/24, H01B1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 7-065624, A (TONEN CORPORATION) 10 March, 1995 (10.03.95) Full text; Fig.1 (Family: none)	1-2, 5 4, 8, 9
P	JP, 11-135137, A (Asahi Glass Co., Ltd.) 21 May, 1999 (21.05.99) Full text (Family: none)	1-3, 5-6, 8-9, 11
X Y	JP, 64-022932, A (Toa Nenryo Kogyo K.K.) 25 January, 1989 (25.01.89) Full text (Family: none)	4, 7, 10 11-13
Y	JP, 3-208260, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) 11 September, 1991 (11.09.91) Full text; Fig.1 (Family: none)	12-13
Y A	JP, 3-098632, A (TONEN CHEM. CORP.) 24 April, 1991 (24.04.91) Full text; Fig.1 (Family: none)	11 3, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2000 (30.05.00)

Date of mailing of the international search report
13.06.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/00-8/24, H01B1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP、7-065624、A (東燃株式会社) 10. 3月. 1995 (10. 03. 95)	1-2, 5
A	全文, 第1図 (ファミリーなし)	4, 8, 9
P	JP, 11-135137, A (旭硝子株式会社) 21. 5月. 1999 (21. 05. 99) 全文, (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 64-022932, A (東亜燃料工業株式会社) 25. 1月. 1989 (25. 01. 89)	4, 7, 10
Y	全文 (ファミリーなし)	11-13
Y	JP, 3-208260, A (三菱重工業株式会社) 11. 9月. 1991 (11. 09. 91) 全文, 第1図 (ファミリーなし)	12-13
Y	JP, 3-098632, A (東燃石油化学株式会社) 24. 4月. 1991 (24. 04. 91)	11
A	全文, 第1図 (ファミリーなし)	3, 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.